



(B) (11) KUULUTUSJULKAIST UTLÄGGNINGSSKRIFT

99260

C (45) Patentti my3nnetty
Patent meddelat 26 01 1993

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 09K 5/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

960971

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

01.03.96

(24) Alkupāivā - Lopdag

01.03.96

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

02.09.97

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.10.97

- (71) Hakija Sökande
 - 1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)
- (72) Keksijä Uppfinnare
 - 1. Ilves, Antti, Kornetinkatu 1 as. 44, 53810 Lappeenranta, (FI)
 - 2. Lindström, Matti, Kuusimäenkatu 1 A, 53810 Lappeenranta, (FI)
- (74) Asiamies Ombud: Forssén & Salomaa Oy, Yrjönkatu 30, 00100 Helsinki
- (54) Keksinnön nimitys Uppfinningens benämning

Lāmmōnsiirtoneste Vārmeōverfōringsvātska

- (56) Viitejulkaisut Anförda publikationer

 US A 4704220 (C 09K 5/00), WO A 87/03895 (C 09K 5/00)
- (57) Tiivistelmä Sammandrag

Keksinnön kohteena on lämmönsiirto-/jäähdytysneste alhaisia lämpötiloja varten. Lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää 15...50 % trimetyyliglysiiniä ja 50...85 % vettä. Keksinnön lämmönsiirtoneste on ympäristöystävällinen ja myrkytön, sillä on hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet
ja se soveltuu esim. elintarviketeollisuuden
tarpeisiin ja aurinkokeräimiin.

Uppfinningen avser en värmeöverförings-/kylvätska för låga temperaturer. Värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 15...50 %
trimetylglycin och 50...85 % vatten.
Värmeöverföringsvätskan enligt uppfinningen är
miljövänlig och giftfri, den har goda
värmeöverföringsegenskaper och den lämpar sig
för t.ex. livsmedelsindustrins behov och solceller.

Lämmönsiirtoneste Värmeöverföringsvätska

5

Keksinnön kohteena on lämmönsiirto-/jäähdytysneste laajalle käyttöalueelle erityisesti sellaisiin lämmönsiirtokohteisiin, joissa edellytetään ympäristöystävällisyyttä ja terveydellisiä näkökohtia, esim.
myrkyttömyyttä ja laajaa lämpötila-aluetta.

10

15

Lämmönsiirto-/jäähdytysnesteitä käytetään yleisesti sekä teollisuudessa, talotekniikassa, kylmäkoneissa ja moottorisovellutuksissa.

Lämmönsiirto-/jäähdytysnesteille on tärkeää hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet. Tämä edellyttää hyvää ominaislämpökapasiteettia, lämmönjohtavuutta ja pumppausominaisuuksia. Matala viskositeetin arvo alhaisissa lämpötiloissa on tyypillistä lämmönsiirtonesteille, koska tällöin pystytään neste saamaan turbulenttiseen virtaukseen pienemmällä pumppausteholla.

20

25

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi lämmönsiirtonesteiden tärkeitä ominaisuuksia usein ovat myös ympäristöystävällisyys ja myrkyttömyys, varsinkin elintarviketeollisuuden ja käyttöveden lämmityskohteissa. Lämmönsiirtoneste ei saa olla haitaksi prosessoitavalle tuotteelle millään tavalla. Nesteen pienet vuodot prosessiin voisivat näin ollen aiheuttaa vakaviakin onnettomuuksia. Tämän takia nesteen myrkyttömyys on eräs ratkaisevimpia tekijöitä.

Tyypillisimmät nesteet ovat orgaaniset ja vesipitoiset lämmönsiirto
/jäähdytysnesteet. Orgaanisten nesteiden ongelmana on niiden käytön
hankaluus ja myrkyllisyys. Vesi on useimmilta ominaisuuksiltaan lähes
täydellinen lämmönsiirtoneste. Sillä on hyvät lämmönsiirto- ja pumppausominaisuudet. Lisäksi vesi on täysin myrkytön ja vaaraton ympäristölleen. Lisäksi sillä ei ole minkäänlaisia syttymisominaisuuksia.

Veden suurin haittatekijä onkin sen suppea käyttölämpötila-alue. Vesi tunnetusti jäätyy jo 0°C:ssa ja se kiehuu 100°C:ssa. Lisäksi vesi aiheuttaa korroosiota, varsinkin rautapitoisten aineiden yhteydessä.

Alhaisissa lämpötiloissa käytettävien tunnettujen lämmönsiirtonesteiden tekniikan tason osalta voidaan viitata esim. EP-hakemusjulkaisuun 0641849, jossa on esitetty lämmönsiirtonestekoostumus, joka käsittää alkyylimetyylisiloksaaninestettä tai alkyylimetyylisiloksaaninesteiden ja erilaisten trimetyylisilyylillä päätettyjen polydiorganosiloksaaniin perustuvien nesteiden yhdistelmää.

Tyypillisimmät vesipohjaiset lämmönsiirtonesteet ovat etyleeniglykolin, propyleeniglykolin ja etanolin vesiseokset. Etyleeniglykoli on eräs tunnetuimmista lämmönsiirtonesteistä ja sitä käytetään varsinkin autoteollisuuden käyttökohteissa. Etyleeniglykolin käytön haittapuolena on kuitenkin aineen myrkyllisyys ja vähäisempi ympäristöystävällisyys. Propyleeniglykolia käytetäänkin useasti etyleeniglykolin sijasta käyttökohteissa, joissa tarvitaan myrkyttömämpiä ominaisuuksia. Vaikka propyleeniglykoli on suhteellisen myrkytön, se on kuitenkin ympäristöä saastuttava aine. Propyleeniglykolin eräs haittapuoli on sen suuri viskositeetin kasvu alhaisissa lämpötiloissa, joka nostaa pumppaustehon tarvetta.

Etanolin myrkyttömyys etyleeniglykoliin verrattuna on etuna sen käytölle, mutta etanolin käytön haittana on suuri haihtuvuus ja sen seurauksena tulipaloherkkyys ja viskositeetin suuri kasvu alhaisissa lämpötiloissa, joka on kuitenkin edullisempi kuin propyleeniglykoleilla. Tästä syystä etanoli on yleisesti käytetty aine jäähdytysnesteenä laboratorioissa ja myrkyttömyyttä vaativissa oloissa. Kuitenkin etanolin käytöllä on ongelmana sen vaatimat terveysviranomaisten vaatimat lupa-asiat, jotka vaikeuttavat nesteen käyttöä.

Korroosio, varsinkin glykoleilla, on pakottanut etsimään kalliita ja tehokkaita inhibiittoreita korroosiota vastaan. Korroosio-inhibiittoreiden koostumuksen ja pitoisuuden seuranta on vaikeaa. Yleensä tehokas inhibiittori tekee muuten hyvin myrkyttömästä nesteestä myrkyllisen.

Tyypillisesti monimutkaiset liuokset nostavat lopullisen liuoksen kustannuksia.

Korroosioinhibiittoreihin liittyvän tekniikan tason osalta voidaan viitata EP-hakemusjulkaisuun 0369100, jossa on esitetty lämmönsiirtoneste, joka sisältää dikarboksyylihapposeosta korroosioinhibiittorina ja jossa jäähdytysnestekoostumus käsittää veteen liukenevaa nestemäistä alkoholia jäätymispisteen alentamiseksi, jona on käytetty esim. etyleeniglykolia ja glykolin ja dietyleeniglykolin seosta.

Keksinnön päämääränä on saada aikaan lämmönsiirto-/jäähdytysneste, jossa tekniikan tasosta tunnettujen ratkaisujen ongelmat ja epäkohdat on eliminoitu tai ainakin olennaisesti minimoitu.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan alhaisissa lämpötiloissa käytettäväksi soveltuva lämmönsiirto-/jäähdytysneste, joka on terveydellisesti ja ympäristöllisesti turvallinen ja teknisesti taloudellinen käyttää.

15

20

Keksinnön mukaiselle lämmönsiirto-/jäähdytysnesteelle on pääasiallisesti tunnusomaista se, että se sisältää 15...50 % trimetyyliglysiiniä tai sen johdannaista ja 50...85 % vettä. Tyypillisin keksinnön mukainen jäähdytysneste sisältää trimetyyliglysiiniä 35 %.

Edullinen yhdiste käytettäväksi lämmönsiirtonesteen komponenttina on trimetyyliglysiini tai trimetyyliglysiinihydraatin suolat. Erityisen edullinen on trimetyyliglysiini eli betaiini. Tätä on mahdollista valmistaa eristämällä sitä luonnossa esiintyvistä tuotteista, esim. sokerijuurikkaasta, joka mahdollistaa biologisperäisen, elinkaariketjulta edullisen lämmönsiirtonesteen valmistuksen.

Keksinnön mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen etuna on sen myrkyt30 tömyys ja yksinkertaisuus. Sen fysikaaliset ominaisuudet ovat samat kuin glykoliliuoksilla. Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste soveltuu käytettäväksi lämpötiloissa -50...+100°C. Edullinen käyttölämpötila-alue lämpöpumpuissa ja kylmäkoneissa on -40...+70°C. Lisäksi keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste kestää aurinkokeräimis35 sä toisinaan tapahtuvia kiehahtamisia.

Keksinnön mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen kanssa voidaan käyttää tavanomaisia, kulloinkin tarpeellisia korroosioinhibiittoreita, stabilointi- ja merkitsemisaineita, jotka ovat alalla hyvin tunnettuja.

5

10

Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste on tunnettuja jäähdytysnesteitä myrkyttömämpi ja ympäristöystävällisempi. Sitä ei luokitella ongelmajätteeksi ja sen helppo hävittäminen alentaa kustannuksia. Keksinnön mukaisen lämmönsiirtonesteen jätteen käsittely ei vaadi erityisiä toimenpiteitä, se voidaan imeyttää maahan tai laskea viemäriin, kun taas tekniikan tason mukaisissa ratkaisuissa käytetyt etyleeni, propyleeniglykolit ja etanoli joko ongelmajätelaitoksella tai viranomaisten valvonnassa.

Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste soveltuu käytettäväksi erilaisissa sovelluksissa, erityisesti sellaisissa, joissa lämpötilat ovat alhaisia ja edellytetään ympäristöystävällisyyttä ja myrkyttömyyttä, esim. elintarviketeollisuuden tarpeisiin. Sovellutuksista mainittakoon aurinkolämpöjärjestelmät, lämpöpumput, kylmäkoneet, ilmanvaihtoja ilmastointilaitteet, joissa erityisesti lämpöä tai kylmyyttä otetaan talteen poistoilmasta ja siirretään tuloilmaan. Eräänä sovelluksena voidaan myös mainita aurinkokeräimet.

<u>Esimerkki I</u>

25

Liuosten myrkyllisyyttä on arvioitu kirjallisuudesta saatujen LD_{50} -arvojen perusteella. Käytetyt LD_{50} -arvot on testattu rotilla oraalisesti. Arvot on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Aine	LD ₅₀ /mg/kg	
Etyleeniglykoli	4 700	
Propyleeniglykoli	20 000	
Etanoli	7 060	
Trimetyyliglysiini	11 179	

10 <u>Esimerkki II</u>

5

Liuosten viskositeetin arvoja on vertailtu taulukossa II samoissa pitoisuuksissa. Taulukossa III on vertailtu jäätymispistettä -15°C vastaavassa pitoisuudessa. Jäähtymispisteenä on lämpötila, jossa ensimmäiset kiteet muodostuvat liuokseen.

Taulukko II

Neste	Pitoisuus p-%	Kinemaattinen viskositeetti mm²/s			
Lämpötil	a	20°C	0°C	-10°C	-20°C
Etyleeniglykoli	50	3,48	7,40	11,7	19,6
Propyleeniglykoli	50	6,44	18,70	38	87
Etanoli	50	3,10	7,22	12,20	23
Trimetyyli- glysiini	50	5,90	12,80	21,50	38

20

15

Taulukko III

Neste	Pitoisuus p-%	Kinemaattinen viskositeetti mm²/s			
Lämpötil	a	20°C	0°C	-10°C	-15°C
Etyleeniglykoli	30,5	2,1	4,3	6,5	8,2
Propyleeniglykoli	33	3,3	7,8	14,4	20
Etanoli	24,5	2,5	5,9	10,9	15,8
Trimetyyli- glysiini	35	2,1	5,1	11	17,2

10

5

Esimerkki III

Jäätymispisteen alenema eri liuoksilla 50 p-% liuoksilla on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

20

Neste	Jäätymispiste 50 p-% liuoksella / °C		
Etyyliglykoli	-35		
Propyyliglykoli	-34		
Etanoli	-38		
Trimetyyliglysiini	-43		

25

30

Keksintöä on edellä selostettu vain eräisiin sen edullisiin esimerkkeihin viitaten, joiden yksityiskohtiin keksintöä ei ole kuitenkaan tarkoitus mitenkään ahtaasti rajoittaa. Monet muunnokset ja muunnelmat ovat mahdollisia seuraavien patenttivaatimuksien määrittelemän keksinnöllisen ajatuksen puitteissa.

Patenttivaatimukset

7 -

10

- 1. Lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää 15...50 % trimetyyliglysiiniä tai sen johdannaisia ja 50...85 % vettä.
- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnet tusiitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää trimetyyliglysiinihydraatin suoloja.
- 3. Patenttivaatimuksen l mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, t u n n e t t u siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää 30...40 % trimetyyliglysiiniä ja 60...70 % vettä.
- 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnet tusiitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää noin 35 % trimetyyliglysiiniä ja noin 65 % vettä.
- 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen lämmönsiirto-/jäähdy20 tysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttölämpötila-alue on -50...+100°C.
- 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen tysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttölämpötila-alue on -40...+70°C.
 - 7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnet tusiitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää biologisperäistä trimetyyliglysiiniä.
 - 8. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttö aurinkojärjestelmissä, lämpöpumpuissa, kylmäkoneissa, ilmanvaihto- ja ilmastointilaitteissa.

Patentkrav

10

- 1. Värmeöverförings-/kylvätska, kännetecknad därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 15...50 % trimetylglycin eller derivat av denna och 50...85 % vatten.
- 2. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller salter av trimetylglycinhydrat.
- 3. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 30...40 % trimetylglycin och 60...70 % vatten.
- 15 4. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller ca 35 % trimetylglycin och ca 65 % vatten.
- 5. Värmeöverförings-/kylvätska enligt något av föregående patentkrav, 20 k ä n n e t e c k n a d därav, att användningstemperaturområdet av värmeöverförings-/kylvätskan är -50...+100°c.
- 6. Värmeöverförings-/kylvätska enligt något av föregående patentkrav, känne tecknad därav, att användningstemperaturområdet av värmeöverförings-/kylvätskan är -40...+75°c.
 - 7. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller trimetylglycin av biologiskt ursprung.
 - 8. Användning av värmeöverförings-/kylvätskan enligt patentkrav 1 i solsystem, värmepumpar, kylmaskiner, ventilations- och konditionerings-anordningar.